

The fine graduation procedures were worked out for the determination of the dependence of MM of a polymer on the elution volume taking into account the effect of broadening of the front of eluate on indications of these detectors. The model analysis of errors in the determination of MMD functions and MM of polymers related with the negligration of instrumental broadening was accomplished. The possibilities to apply the continuous absolute detectors to the determination of MMD of branched polymers from the GPC data were studied.

УДК 541.64:536.7

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО МИКРОМЕТОДА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ ПОЛИМЕР – КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ ПЛАСТИФИКАТОР

*Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Ершов С. М., Демченко М. Д.*

Описана методика и приведены результаты, подтверждающие возможность использования интерференционного микрометода для определения растворимости в полимерах кристаллизующихся пластификаторов при температурах ниже температуры плавления пластификатора.

В последнее время интерференционный микрометод получил широкое распространение для исследования аморфного расслоения в системах полимер – пластификатор [1]. В то же время этот метод может быть использован для исследования фазовых равновесий кристаллического типа.

В литературе описаны попытки использования интерференционного микрометода для исследования фазовых равновесий при кристаллизации солей из водных растворов [2], для чего в измерительную ячейку помещали монокристалл исследуемого вещества, где он вступал в контакт с растворами различной концентрации. Существенным ограничением данной методики является то, что для предотвращения объемной кристаллизации в растворе исследования необходимо проводить при сравнительно небольших степенях переохлаждения. Кроме того, определенную трудность представляет обеспечение контакта между гранями монокристалла и поверхностью полупрозрачных стекол.

В связи с тем, что в присутствии кристалла в гомогенных переохлажденных полимерных растворах, как правило, наблюдается быстрое распространение фронта кристаллизации в объеме, ограничивающее возможность исследования кинетики процесса установления граничной концентрации, исследования целесообразно проводить, используя непрерывную область растворов переменного состава. В этом случае кристаллизация пластификатора возможна и будет наблюдаться только в области растворов, пересыщенных при данной температуре, а концентрация на границе раздела между областью растворов пластификатора в полимере и двухфазной областью, содержащей кристаллы пластификатора, должна соответствовать равновесной растворимости кристаллического пластификатора в полимере при данной температуре.

В этой связи цель данной работы – изучение возможности использования интерференционного микрометода для исследования кристаллического расслоения и исследования с его помощью процесса установления граничной концентрации в ходе кристаллизации пластификатора в пластифицированных системах переменного состава.

Исследования проводили на системе 2,4-динитротолуол (ДНТ) – СКН-26-1 (бутадиеннитрильный карбоксилированный каучук с содержанием групп COOH 1%,  $\bar{M}_n = 4 \cdot 10^4$ ). Пластификатор очищали двукратной перекристаллизацией из спирта; его  $T_{пл} = 343$  К.

Описание экспериментальной установки и методика обсчета интерферограмм приведены в работе [3].

В соответствии с вышеизложенным предварительно проводили совмещение компонентов в интерференционной ячейке при  $T > T_{пл}$  индивидуального ДНТ, что позволяло получить непрерывную область растворов переменного состава с концентрацией от чистого ДНТ до чистого полимера. Полученный образец охлаждали до выбранной температуры исследования ( $T < T_{пл}$ ), после чего введением затравки в зону переохлажденного пластификатора инициировали процесс кристаллизации. При этом происходила кристаллизация пластификатора, находящегося как вне, так и внутри области растворов переменного состава.

$T_{пл}$  пластификатора в системах СКН-26-1 – ДНТ определяли с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии [4] при скоростях нагревания 1,5 град/мин.

Полученные по описанной методике кривые распределения концентрации пластификатора в зоне контакта пластифицированного полимера с двухфазной областью, содержащей кристаллы пластификатора, приведены на рис. 1.

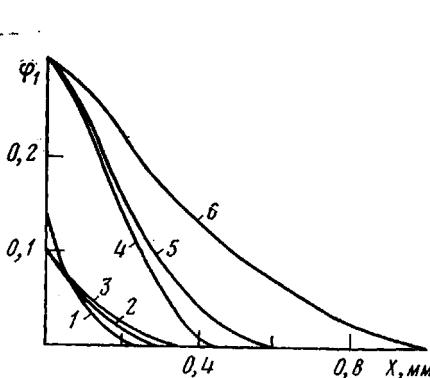


Рис. 1

Рис. 1. Кривые распределения концентрации пластификатора  $\phi_1(X)$  в зоне контакта пластифицированного полимера с двухфазной областью, содержащей кристаллы пластификатора, при  $35^{\circ}$  (1–3) и  $60^{\circ}$  (4–6). Продолжительность кристаллизации 1 (1, 4), 24 (2), 50 (3), 5 (5), 57 мин (6)

Рис. 2. Сопоставление кривых ликвидуса в системе СКН-26-1 – ДНТ, полученных интерференционным микрометодом (1) и методом ДТА (2)

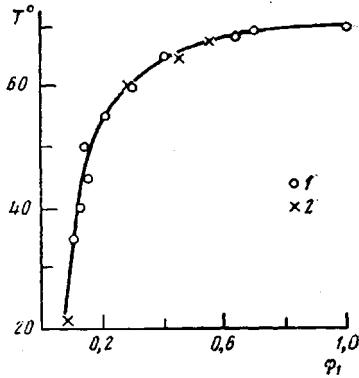


Рис. 2

Минимально возможное по условиям эксперимента время, когда удавалось измерить распределение концентрации пластификатора после внесения кристаллической затравки, составляло  $\sim 1$  мин. При дальнейшем термостатировании происходит перенос пластификатора из двухфазной области в область пластифицированного полимера переменного состава. Как видно из представленных данных, на границе пластифицированного полимера с двухфазной областью при повышенных температурах быстро устанавливается постоянная концентрация пластификатора, не меняющаяся при дальнейшем термостатировании.

С понижением температуры требуется некоторое время для установления равновесной граничной концентрации.

По предлагаемой методике определены значения растворимости кристаллизующегося пластификатора при различных температурах. На рис. 2 сопоставлены полученные результаты со значениями равновесных  $T_{\text{пл}}$ , полученных методом ДТА; видно хорошее согласие результатов двух методов. Расхождение в найденных значениях растворимости не превышает 2%, что позволяет рекомендовать интерференционный микрометод для определения растворимости пластификатора в полимере при  $T < T_{\text{пл}}$  пластификатора.

Существенным преимуществом метода является возможность получения приступенчатом понижении температуры всей кривой ликвидуса в ходе одного эксперимента.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2603.
- Krueger G. E., Miller E. W. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 11, p. 2048.
- Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования. М.: Химия, 1979, с. 201.
- Джавадян Э. А., Галюк О. С., Розенберг Б. А. Заводск. лаб., 1979, № 3, с. 228.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
5.I.1982

#### ON THE POSSIBILITY TO USE THE INTERFERENCE MICROMETHOD FOR DRAWING OF PHASE DIAGRAMS OF POLYMER – CRYSTALLIZABLE PLASTICIZER SYSTEMS

Golovin V. A., Lotmentsev Yu. M., Yershov S. M., Demchenko M. D.

#### Summary

The technique is described and results are discussed confirming the possibility to use the interference micromethod for the determination of solubility in polymers of crystallizable plasticizers at temperatures below the melting point of a plasticizer.